

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-315285

(43)Date of publication of application : 13.11.2001

(51)Int.Cl.

B32B 31/00
B29C 45/14
B29C 45/16
B32B 7/02
B32B 7/12
B32B 27/00
B60J 1/00
// B29K 33:00
B29K 67:00
B29K 69:00
B29L 31:10
B29L 31:30

(21)Application number : 2000-140087

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 12.05.2000

(72)Inventor : KIN TATSUICHIRO
IWAI MICHINAO
OMORI SATOSHI
MINEMATSU HIROMASA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYMER RESIN COMPOSITE MOLDING, POLYMER RESIN COMPOSITE MOLDING, AND LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polymer resin composite molding which shows high hardness and wear resistance, excellent surface smoothness and further, can be easily designed by curving the surface of the molding and by some other mean, at high productivity.

SOLUTION: The laminated (D) is prepared by laminating a hard coat layer (B) and an adhesive layer (C) in that order on a support substrate (A) and then not less than one polymer resin layer are laminated on the laminate (D). After that, the support substrate (A) is separated to obtain the polymer resin composite molding.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-315285

(P2001-315285A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
B 3 2 B 31/00		B 3 2 B 31/00	4 F 1 0 0
B 2 9 C 45/14		B 2 9 C 45/14	4 F 2 0 6
45/16		45/16	
B 3 2 B 7/02	1 0 1	B 3 2 B 7/02	1 0 1
7/12		7/12	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-140087 (P2000-140087)

(22) 出願日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 金 辰一郎

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72) 発明者 岩井 理直

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子樹脂複合成形体の製造方法、高分子樹脂複合成形体、積層体

(57) 【要約】

【課題】 硬度と耐摩耗性に優れ、更には、表面平滑性に優れ、成形体の曲面化等のデザインも容易な、高分子樹脂複合成形体を、高い生産性で製造する方法を提供する。

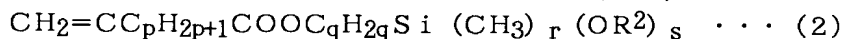
【解決手段】 支持基板 (A) に、ハードコート層

(B) と、接着層 (C) とがこの順に積層されてなる積層体 (D) を作成した後に、これに1層以上の高分子樹脂層を積層し、その後、支持基板 (A) を分離して高分子樹脂複合成形体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが20～500μmの支持基板

(A)に、支持基板(A)との層間密着力が200N/m以下で、厚みが1～20μmであって、荷重4.9N、1000サイクルのテーバー摩耗試験におけるヘーズの増加が10%以下、鉛筆硬度が4H以上であるハードコート層(B)と、厚みが0.5～20μmであって、ハードコート層(B)との層間密着力および下記高分子樹脂層(E)との層間密着力がともに200N/m以上である接着層(C)とがこの順に積層されてなる積層体(D)を作成した後に、この積層体(D)の接着層(C)の自由表面上、厚みが50μm以上で、鉛筆硬度が3H以上である高分子樹脂層(E)を積層して積層体(G)を作成し、もしくは、当該高分子樹脂層(E)と、厚みが高分子樹脂層(E)の厚み以上であって、アイゾット衝撃強さが50J/m以上および/または荷重撓み温度が115℃以上の高分子樹脂層(F)とをこの順に積層して積層体(H)を作成し、その後、支持基板(A)とハードコート層(B)との界面で剥離して、積層体(G)もしくは積層体(H)から支持基板(A)を分離し、高分子樹脂層(E)と接着層(C)とハードコート層(B)とがこの順に積層されてなる高分子樹脂複合成形体、もしくは、高分子樹脂層(F)と高分子樹脂層(E)と接着層(C)とハードコート層(B)とがこ*

(R¹は、水素原子もしくは炭素数1～4のアルキル基 ※ ※のいずれかを示す。)

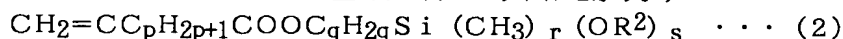
(R²は、メチル基および/またはエチル基、p、rは0もしくは1、qは1～5の整数、sは2もしくは3である。)

【請求項5】 一般式(2)で示す成分が、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであることを特徴とする請求項4に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項6】 高分子樹脂層(E)が、主としてポリメチルメタクリレートからなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項7】 高分子樹脂層(F)が、主としてポリカーボネートおよび/またはポリアリレートからなる層である請求項1～6に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項8】 高分子樹脂複合成形体のヘーズ値が5%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに★

(R¹は、水素原子もしくは炭素数1～4のアルキル基 ☆ ☆のいずれかを示す。)

(R²は、メチル基および/またはエチル基、p、rは0もしくは1、qは1～5の整数、sは2もしくは3である。)

*の順に積層されてなる高分子樹脂複合成形体、を得ることを特徴とする高分子樹脂複合成形体の製造方法。

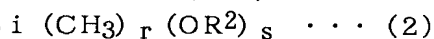
【請求項2】 高分子樹脂層(E)、もしくは高分子樹脂層(F)、もしくは高分子樹脂層(E)と高分子樹脂層(F)とを、単独の熱溶融物としてまたは積層状態の熱溶融物として、積層することにより、積層体(G)もしくは積層体(H)を得ることを特徴とする請求項1に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項3】 積層体(D)もしくは積層体(G)を、その二面のうち支持基板(A)側の自由表面が金型の内壁面に接する向きで金型に配置した後に、高分子樹脂層(E)、もしくは高分子樹脂層(F)、もしくは高分子樹脂層(E)と高分子樹脂層(F)とを射出成形法により積層することを特徴とする請求項2に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【請求項4】 ハードコート層(B)が、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有する層であって、接着層(C)が、下記一般式(1)に示す成分(c1)と下記一般式(2)に示す成分(c2)とが、モル比(c1/c2)で2～10の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。



※のいずれかを示す。)



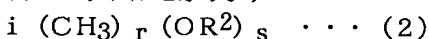
★記載されている製造方法で製造される高分子樹脂複合成形体。

30 【請求項9】 成形体が自動車窓もしくは建材用窓であることを特徴とする請求項8に記載の成形体。

【請求項10】 厚みが20～500μmの支持基板(A)に、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有し、厚みが1～20μmであって、荷重4.9N、1000サイクルのテーバー摩耗試験におけるヘーズの増加が10%以下、鉛筆硬度が4H以上であるハードコート層(B)と、厚みが0.5～20μmであって、下記一般式(1)に示す成分(c1)と下記一般式(2)に示す成分(c2)とが、モル比(c1/c2)で2～10の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなる接着層(C)とがこの順に積層されてなる積層体。



☆ ☆のいずれかを示す。)



【請求項11】 一般式(2)で示す成分が、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである請求項10に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、各種の自動車や建築物の窓材や構造材等として好適な表面硬度の高い高分子樹脂複合成形体とその製造方法に関し、更には高分子樹脂複合成形体の製造において使用する積層体に関するものである。

【0002】また本願発明による高分子樹脂複合成形体は、前記の用途以外に、例えば液晶表示装置（LCD）やプラズマディスプレイ、エレクトロルミネセンスディスプレイ、CRT等の各種の表示装置の電極基板や表面保護用シート、もしくは各種の携帯情報端末、タッチパネル入力装置等で用いられる透明タブレットにおける電極基板等としても好適に用いることができる。

【0003】

【従来の技術】ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等に代表される透明性に優れる各種高分子樹脂の成形体を、例えば、建築物、自動車等の窓材や構造材等として用いる場合、硬度・耐擦傷性・耐候性・耐薬品性の特性がガラスに大幅に劣るという欠点がある。

【0004】そのため、高分子樹脂成形体の表面にハードコートを施す（例えば特開昭48-81928号、特開昭52-138565号、特開昭53-138476号）ことが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】これらのハードコート層としては、珪素アルコキシドの加水分解縮合物もしくは、それに加えて他種のアルコキシドや各種の超微粒子等を適当な割合で混合した組成物を熱的に硬化してなる層や、多官能アクリレートに紫外線や電子線等の活性光線の照射等によって重合してなる層が多く用いられている。

【0006】こうしたハードコート層の積層により、耐擦傷性は大きく改善され、例えば荷重4.9N、1000サイクルのテーパー摩耗試験におけるヘーズの増加が10%以下といった高い耐擦傷性能を得ることも可能になる。

【0007】しかしながら表面硬度に関しては、このような厚みのハードコート層の積層による向上効果は比較的小さく、ポリカーボネート成形体上にこれらのハードコート層を5 μ m程度の厚みで積層した場合を例にとると、日本工業規格K5400記載の鉛筆硬度試験法に準拠して測定を行った成形体の鉛筆硬度の値は、ポリカーボネートの成形体の鉛筆硬度が2BないしB程度であって、ハードコート層を積層した成形体ではFないしH程度で、硬度が不十分になる場合が多い。

【0008】このことから高分子樹脂成形体そのものの鉛筆硬度が高いことが望まれ、例えばポリメチルメタクリレートの成形体は、成形体そのものの鉛筆硬度が5H程度であって、本目的で好ましい。

【0009】しかしながら、例えば前記の珪素アルコキシドの加水分解縮合物のような加熱硬化型のハードコート層を用いる場合には、ポリメチルメタクリレートの成形体の熱変形温度およびガラス転移温度が低いために、温度の上限値が100℃以下に制限され、ハードコート層の硬化が不十分となって、耐擦傷性や硬度が低下してしまう場合が多い。

【0010】またハードコート層の積層方法をその生産性の観点から見ると、ロールから巻き出したフィルムに連続的にハードコート層をコーティングして積層する方法が最も好ましく、更に、例えばハードコート層が積層されたフィルムをインサートフィルムとしてインモールド成形を行うことによって適当な厚さの高分子樹脂積層成形体を作成する方法が好ましい。

【0011】しかしながらこの場合、ポリメチルメタクリレートを主成分とするフィルムは伸度が低く、非常に脆く、破断が起こりやすいので、上記のようにロールフィルムに連続的にコーティングすることは困難であり、生産性に劣る場合の多い枚葉方式のコーティング方法を取らざるを得ないといった問題点があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本願発明は次の通りである。

【0013】1. 厚みが20～500 μ mの支持基板（A）に、支持基板（A）との層間密着力が200N/m以下で、厚みが1～20 μ mであって、荷重4.9N、1000サイクルのテーパー摩耗試験におけるヘーズの増加が10%以下、鉛筆硬度が4H以上であるハードコート層（B）と、厚みが0.5～20 μ mであって、ハードコート層（B）との層間密着力および下記高分子樹脂層（E）との層間密着力がともに200N/m以上である接着層（C）とがこの順に積層されてなる積層体（D）を作成した後に、この積層体（D）の接着層（C）の自由表面に、厚みが50 μ m以上で、鉛筆硬度が3H以上である高分子樹脂層（E）を積層して積層体（G）を作成し、もしくは、当該高分子樹脂層（E）と、厚みが高分子樹脂層（E）の厚み以上であって、アイゾット衝撃強さが50J/m以上および／または荷重撓み温度が115℃以上の高分子樹脂層（F）とをこの順に積層して積層体（H）を作成し、その後、支持基板（A）とハードコート層（B）との界面で剥離して、積層体（G）もしくは積層体（H）から支持基板（A）を分離し、高分子樹脂層（E）と接着層（C）とハードコート層（B）とがこの順に積層されてなる高分子樹脂複合成形体、もしくは、高分子樹脂層（F）と高分子樹脂層（E）と接着層（C）とハードコート層（B）とがこの順に積層されてなる高分子樹脂複合成形体、を得ることを特徴とする高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【0014】2. 高分子樹脂層（E）、もしくは高分子樹脂層（F）、もしくは高分子樹脂層（E）と高分子

10

20

30

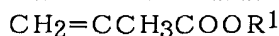
40

50

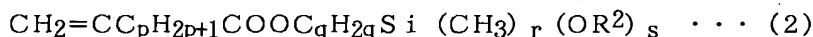
樹脂層 (F) とを、単独の熱溶融物としてまたは積層状態の熱溶融物として、積層することにより、積層体

(G) もしくは積層体 (H) を得ることを特徴とする上記 1 に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【0015】3. 積層体 (D) もしくは積層体 (G) を、その二面のうち支持基板 (A) 側の自由表面が金型の内壁面に接する向きで金型に配置した後に、高分子樹脂層 (E)、もしくは高分子樹脂層 (F)、もしくは高分子樹脂層 (E) と高分子樹脂層 (F) とを射出成形法により積層することを特徴とする上記 2 に記載の高分子*



(R¹は、水素原子もしくは炭素数 1~4 のアルキル基 ※ ※のいずれかを示す。)



(R²は、メチル基および/またはエチル基、p、r は 0 もしくは 1、q は 1~5 の整数、s は 2 もしくは 3 である。)

【0017】5. 一般式 (2) で示す成分が、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランであることを特徴とする上記 4 に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

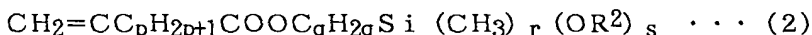
【0018】6. 高分子樹脂層 (E) が、主としてポリメチルメタクリレートからなることを特徴とする上記 1~5 のいずれかに記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【0019】7. 高分子樹脂層 (F) が、主としてポリカーボネートおよび/またはポリアリレートからなる層である上記 1~6 に記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。

【0020】8. 高分子樹脂複合成形体のヘーズ値が 5% 以下であることを特徴とする上記 1~7 のいずれか★30



(R¹は、水素原子もしくは炭素数 1~4 のアルキル基 ☆ ☆のいずれかを示す。)



(R²は、メチル基および/またはエチル基、p、r は 0 もしくは 1、q は 1~5 の整数、s は 2 もしくは 3 である。)

【0023】11. 一般式 (2) で示す成分が、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである上記 10 に記載の積層体。

【0024】ここで、上記 7. において、「ポリカーボネートおよびポリアリレートからなる」とは、ポリカーボネートとポリアリレートとのブレンド物を意味する。ただし、このブレンド物には部分共重合物も含まれる。

【0025】上記 8. においては、透明性を必要とする用途の場合には可視波長域の全光線透過率が 30% 以上であることがより望ましい場合がある。

【0026】1~11 において、「主として」とは、使用される剤、成分等が全体の 70 重量% 以上を占めていることを意味する。

【0027】また、「自由表面」とは、積層されておら

*樹脂複合成形体の製造方法。

【0016】4. ハードコート層 (B) が、珪素一原子に 3 個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した 3 官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を 50 重量% 以上含有する層であって、接着層 (C) が、下記一般式 (1) に示す成分 (c1) と下記一般式 (2) に示す成分 (c2) とが、モル比 (c1/c2) で 2~10 の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなることを特徴とする上記 1~3 のいずれかに記載の高分子樹脂複合成形体の製造方法。



★に記載されている製造方法で製造される高分子樹脂複合成形体。

【0021】9. 成形体が自動車窓もしくは建材用窓であることを特徴とする上記 8 に記載の成形体。

【0022】10. 厚みが 20~500 μm の支持基板 (A) に、珪素一原子に 3 個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した 3 官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を 50 重量% 以上含有し、厚みが 1~20 μm であって、荷重 4.9 N、1000 サイクルのテーパー摩耗試験におけるヘーズの増加が 10% 以下、鉛筆硬度が 4 H 以上であるハードコート層 (B) と、厚みが 0.5~20 μm であって、下記一般式 (1) に示す成分 (c1) と下記一般式 (2) に示す成分 (c2) とが、モル比 (c1/c2) で 2~10 の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなる接着層 (C) とがこの順に積層されてなる積層体。



ず、外気に触れている方の表面を意味する。たとえば「積層体 (D) の接着層 (C) の自由表面」とは、「積層体の二つの表面のうちの一つであって、接着層 (C) の二つの面の内積層されていない方の表面でもあるもの」を意味する。

【0028】また、上記積層体の順序はそれを構成する層の間の順序を指すもので、本願発明の目的にかなう限り、それらの順序に加えて他の層が挿入される場合も含まれる。たとえば、接着層 (C) とハードコート層 (B) との間にプライマー層を設ける場合である。

【0029】また、ハードコート層 (B) の鉛筆硬度は、当該ハードコート層を単独で、2 mm 厚みの石英板上に 1~20 μm の膜厚で積層硬化した後、その表面について測定したものであり、荷重 4.9 N、1000 サイクルのテーパー摩耗性は、ハードコート層を単独で、1 mm 厚のポリカーボネート板 (例えば帝人化成株式会社製「パンライト PC-1151」) 上に 1~20 μm

の膜厚で積層した後、この層の表面について測定したものである。

【0030】なお、これらの測定を行う際、ハードコート層と石英板との間、もしくはハードコート層とポリカーボネート板との間の密着性は良好であることが好ましく、少なくとも日本工業規格K5400記載の碁盤目テープ法試験で100/100であることが好ましい。

【0031】このため、場合によってはプライマー層をハードコート層と石英板との間、ハードコート層とポリカーボネート板との間に挟持して設けることが好ましい。これらのプライマー層としては、例えばポリメチルメタクリレートや、メチルメタクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体、および前記の接着層(C)に用いた成分による層等が好ましく例示される。

【0032】このプライマー層の厚みは鉛筆硬度の測定結果への影響を防ぐ観点から1~3 μ mの範囲とすることが好ましい。

【0033】なお、上記において「単独に」とは、このプライマー層をハードコート層と石英板との間、ハードコート層とポリカーボネート板との間に挟持して設ける場合をも含むものである。

【0034】本願発明における支持基板(A)としては、高分子樹脂のフィルム、金属箔等が好ましく、高分子樹脂複合成形体のハードコート層(B)の積層面を優れた表面平滑性を有する表面とする目的で、少なくとも支持基板(A)のハードコート層(B)と相対する側の面の表面平滑性が優れていることが好ましい。

【0035】このように、基板の少なくとも片面の表面平滑性に優れた支持基板(A)は、例えば、基板の材料の熱溶融物もしくは溶剤への溶解物(溶液)を表面平滑な支持基板上に展開した後、冷却もしくは溶剤乾燥して作成することが可能である。

【0036】なお、高分子樹脂複合成形体のハードコート層(B)の積層面に対して意図的に表面賦形を行う場合には、支持基板(A)のハードコート層(B)と相対する側の面にあらかじめ、その鋳型となる表面形状を形成しておくことが好ましい場合もある。

【0037】上記高分子樹脂のフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリカーボネート(PC)、ポリアリレート(PAR)、およびそれらと他種成分とを共重合および/またはブレンドしてなるフィルムや、オレフォン系フィルム(例えばJSR製の「アートンフィルム」)等が好ましく挙げられる。

【0038】金属箔としては、銅、黄銅、アルミニウム等による箔が好ましく用いられる。

【0039】なお、支持基板(A)は、ハードコート層(B)および接着層(C)を連続的にコーティング形成する場合においては、コーティングのなされた支持基板

(A)をロール形態に巻き取ることを可能とするために、その厚みは20~500 μ mの範囲にあることが好ましい。

【0040】また特にハードコート層(B)として、珪素アルコキシドの加水分解縮合物等の熱硬化型の材料を用いる場合には、フィルムもしくは箔の、少なくとも1方向の引張り弾性率が120℃で200MPa以上である高分子樹脂フィルムもしくは金属箔が好ましく用いられる。より好ましくは140℃で200MPa以上、最も好ましくは160℃で200MPa以上である。

【0041】ハードコート層(B)および接着層(C)を支持基板(A)から剥離する場合に、その剥離をスムーズに行えるように、支持基板(A)とハードコート層(B)との層間密着力は200N/m以下であることが好ましい。更に好ましくは100N/m以下である。

【0042】なお、この目的のため、必要に応じて、支持基板(A)には、ハードコート層(B)と層間密着力を減じるような表面処理を行うことも望ましい態様の一つである。こうした表面処理としては、例えばAr、Xe、N₂等の不活性ガス雰囲気下でのプラズマ処理が例示され、支持基板(A)の表面エネルギーを減じる効果を有する。

【0043】また、同様の目的で、支持基板(A)上に、支持基板(A)との層間密着力が200N/m以上であって、ハードコート層(B)との層間密着力が200N/m以下であるような塗膜をコーティング積層する方法も用いることが可能である。

【0044】すなわち、このような場合も「支持基板(A)とハードコート層(B)との層間密着力は200N/m以下であることが好ましい。更に好ましくは100N/m以下である」とする要件の範囲に含まれる。

【0045】これらの塗膜は、ハードコート層(B)の種類によって組成を変えることが好ましい場合は多い。

【0046】すなわちハードコート層(B)が前述の、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有する層である場合には、一例として、分子内に3個以上のアクリロイル基もしくはメタクリロイル基を有する多官能アクリレートの主成分となる前駆材料を紫外線や電子線の照射等によって硬化させてなる層がこれらの塗膜として好ましく用いられる。

【0047】分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

【0048】さて、本願発明のハードコート層(B)は、鉛筆硬度が4H以上で、東洋精機(株)製テーバー摩耗試験装置(磨耗輪CS-10F、垂直荷重4.9N)を使用した、ハードコート層(B)の1000サイクルのテーバー摩耗試験におけるヘーズ値の上昇が、少なくとも10%以下となるような耐摩耗性に優れた層である。

【0049】このようなハードコート層(B)としては、特に珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有する層が好ましく用いられる。

【0050】なお、該層は各種の無機酸化物の超微粒子を50重量%未満の割合で含有していても良く、各種の硬化剤(重合開始剤、重合触媒)、レベリング剤等の添加剤を含有していても良い。

【0051】ここで無機酸化物の超微粒子としては、例えば酸化珪素、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化錫等の平均粒径が3~30nmの超微粒子が好適である。

【0052】なお、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物が、ハードコート層(B)中に50重量%以上含有されていないと、部分的な剥がれ、チョーキング等の問題が発生しやすくなる。更に好ましくは60重量%以上である。

【0053】また、該層は、25重量%以下の割合で珪素一原子に4個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した4官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を含有していても良く、また同様に25重量%以下の割合で珪素以外の他種のアルコキシドの加水分解縮合物、例えばアルミニウムやチタン、ジルコニウム、ボロン等の金属アルコキシドの加水分解縮合物を含有していても良い。

【0054】これら3官能珪素アルコキシドとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、メタアクリロイルプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、4官能珪素アルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

【0055】なお、ここで珪素アルコキシドの加水分解縮合物とは、珪素アルコキシドと水と酸触媒(主に酸、酢酸、塩酸、硝酸等が用いられる)とを混合し、攪拌することにより、アルコキシ基と水との間に脱アルコール反応が起こり水酸基(Si-OH)を生ずる加水分

解反応と、それに引き続いて起こる、水酸基同士による脱水反応、もしくは水酸基とアルコキシ基による脱アルコール反応等に基づく縮合物(Si-O-Si結合による連鎖)のことを指している。

【0056】この縮合物は一般に前記反応によって生ずるアルコール系溶媒に溶解した状態で存在するが、縮合反応が進行しすぎるとゲル化が起こり、コーティングが不可となる。これらの反応速度は溶液のpH値や温度等に大きく依存することから、これらの溶液にはpH緩衝剤(酢酸ナトリウム等)を添加したり、冷蔵状態で保管することが好ましい。

【0057】これらの溶液は基材上にコーティング後、自然乾燥(風乾)および/またはコーター乾燥炉での加熱等によって溶剤成分が揮発乾燥され、この後、乾燥炉で高温に加熱されることにより縮合反応が著しく進行して硬化層すなわちハードコート層(B)を形成する。

【0058】なお、これらの溶液もしくはこれらの溶液をコーティングした基材面に、170~300nmの波長領域の紫外線(特に低圧水銀ランプの主発光波長である195nm、254nm)を照射すると、アルコキシドの縮合反応活性が高まることが公知となっており、本願発明においても本方法を併用することも好ましく行われる。

【0059】ハードコート層(B)の膜厚は目的に応じて、適宜選択できるが、1~20 μ mの範囲にあることが好ましい。膜厚が1 μ m未満であると繰返して摩擦を受けた場合に耐擦傷性が不十分となる場合がある。20 μ mを越えるとハードコート層(B)の脆さが表面化して、表面にクラックを生じ易くなったり、高分子樹脂フィルムとの密着性が低下する場合がある。更に好適には膜厚は2~10 μ mの範囲である。

【0060】接着層(C)は、ハードコート層(B)との層間密着力、および高分子樹脂層(E)との層間密着力が、それぞれ200N/m以上であることが好ましい。より好ましくは400N/m以上である。

【0061】すなわち高分子樹脂複合成形体の、ハードコート層(B)または高分子樹脂層(E)との層間密着力が200N/m未満では、実使用において層間剥離等の問題を生ずる場合が多いからである。

【0062】また接着層(C)の鉛筆硬度が3H以上であることが好ましい場合が多く、ガラス転移温度が70~160 $^{\circ}$ Cの範囲にあることが好ましい場合が多い。

【0063】接着層(C)の鉛筆硬度が3H未満である場合には、本願発明の高分子樹脂複合成形体のハードコート層(B)の鉛筆硬度(室温下で測定)が不十分になる場合が多い。

【0064】接着層(C)のガラス転移温度が70 $^{\circ}$ C未満であると、高分子樹脂複合成形体の耐熱性が不十分になって、実使用に問題を生ずる場合が多い。

【0065】またガラス転移温度が160 $^{\circ}$ Cを超える場

10

20

30

40

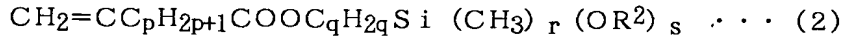
50

合には、高分子樹脂層(E)の成形時に、接着層(C)が十分に可塑化されないために、主に熱的な融着によって融着される接着層(C)と高分子樹脂層(E)との間の層間密着性が不十分になる場合が多い。

【0066】接着層(C)は、ハードコート層(B)との層間密着力が充分な値が得られるように、ハードコート層(B)の種類によって好適な組成を使い分けることが好ましい。



(R¹は、水素原子もしくは炭素数1~4のアルキル基 ※10※のいずれかを示す)



(R²は、メチル基および/またはエチル基、p、rは0もしくは1、qは1~5の整数、sは2もしくは3である)

【0068】ここで、一般式(1)で示す成分は、高分子樹脂層(E)との層間密着性を向上する目的で用いられる。具体的には、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。また、これらの2種類以上を同時に用いることも可能である。

【0069】なお、一般式(1)で示す成分の中では、特にメチルメタクリレートが好ましく用いられる。

【0070】一般式(2)で示す成分は、ハードコート層(B)との層間密着性を向上する目的で用いられる珪素アルコキシドを分子内に含む成分である。一般式

(2)で示す成分の中では、mが3であるものが特に好ましく用いられる。これらの例としては、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロポキシエチルトリメトキシシラン等が挙げられる。なお、一般式(2)で示す成分の中では、特にγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく用いられる。

【0071】なお、一般式(2)で示す成分は、珪素アルコキシド部位のSi-OR²の一部が周囲環境等に存在した水分によって加水分解されて、もしくは意図的に加水分解してSi-OHの形になったものも好ましく用いられる。

【0072】接着層(C)の厚みは0.5~20μmの範囲にあることが好ましい。

【0073】また接着層(C)には、必要に応じて各種の紫外線吸収剤や酸化防止剤等の成分を適量含有させることも好ましく行われ、高分子樹脂複合成形体の耐候性(例えば耐紫外線老化性)を向上する効果を得ることができる。

【0074】なお、ハードコート層(B)および接着層

*【0067】例えば、ハードコート層(B)が、前述の、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有する層である場合には、接着層(C)は、下記一般式(1)に示す成分(c1)と下記一般式(2)に示す成分(c2)とが、モル比(c1/c2)で2~10の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなることが好ましい。

... (1)

(C)の支持基板(A)上へのコーティング方法としては、スピンコート法、(ドクター)ナイフコート法、各種のグラビアコート法、マイクログラビアコート法、(マイヤー)バーコート法、リバースロールコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法等の各種の方法を用いることができる場合が多い。

【0075】なお、前記のように、ハードコート層(B)が、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物を50重量%以上含有する層であり、接着層(C)が一般式(1)に示す成分(c1)と一般式(2)に示す成分(c2)とが、重量比(c1/c2)で2~10の範囲で共重合されてなる組成物から主としてなる層である場合には、ハードコート層(B)と接着層(C)との積層に先立ち、ハードコート層(B)の熱処理を行うことが多いが、その場合、たとえば、熱処理の温度を下げ、熱処理時間を短くする等の手段により、熱処理の程度を層の粘着性(タック性)が消失する程度にとどめ、接着層(C)の積層後に充分な熱処理を施すといった方法が好ましく用いられる。

【0076】このような方法を用いると、ハードコート層(B)中の珪素アルコキシド成分と接着層(C)中の珪素アルコキシド成分(c2)との化学的結合(縮合)がなされやすく、層間密着力が向上する場合が多い。

【0077】このようにして、支持基板(A)とハードコート層(B)と接着層(C)とがこの順に積層された積層体(D)が得られるが、この積層体(D)を用いて、目的の高分子樹脂複合成形体の成形を行う。

【0078】その方法としては、まず積層体(D)の接着層(C)の自由表面に、厚みが50μm以上で、鉛筆硬度が3H以上である高分子樹脂層(E)を積層成形した後に、支持基板(A)とハードコート層(B)との界面を剥離せしめ、支持基板(A)と、高分子樹脂層(E)と接着層(C)とハードコート層(B)とがこの順に積層されてなる目的とする高分子樹脂複合成形体との、2つの部分に分離する。

【0079】支持基板(A)とハードコート層(B)との界面での剥離は、前述のように、支持基板(A)とハードコート層(B)との間の層間密着力が200N/m

以下、より好ましくは 100N/m 以下であることにより、剥離動作をわずかな外力をもって、比較的簡単に行うことができる。

【0080】さて、高分子樹脂層(E)を単独の熱溶融物として積層するには、高分子樹脂の熱溶融物をノズルやダイ等から押し出して、高分子樹脂の熱溶融物からなる層を形成し、そのまま、積層体(D)と積層する方法もあるが、層を形成した後に該層を冷却することによって形成することが好ましい。

【0081】具体的には、例えば、積層体(G)を作製する場合には、1組の金型により挟持されたキャビティ内部に、高分子樹脂の熱溶融物をノズルから押し出して、充填させた後、その熱溶融物を冷却して所定の形状の成形体を得る方法である公知の射出成形法が好ましく用いることができる。

【0082】この場合、積層体(D)の二面のうち支持基板(A)の側の自由表面が、金型の内壁に接した状態で、積層体(D)を金型内に設置し、その後熱溶融樹脂を射出して、高分子樹脂層(E)を積層することが好ましい。

【0083】この時、積層体(D)はあらかじめ金型の内寸に合わせて切断し、前記要領で金型内壁に密着固定する場合と、積層体(D)を切断せずに用い、連続的に処理する場合とがある。

【0084】図1は、このうち、積層体(D)をあらかじめ金型の内寸に合わせて切断し、前記要領で金型内壁に密着固定する場合の一例を示す。

【0085】図1において、積層体(D)は、その支持基盤(A)(番号1a)の自由表面を金型の一方の面(図1では可動側金型4a)に向けて配置し、キャビティ6aに溶融樹脂を射出する。

【0086】図2は、このうち、積層体(D)(番号8)を切断せずに用い、連続的に処理する場合の一例を示す。

【0087】図2において、積層体(D)の巻き出し部(番号7)と、巻き取り部(番号10)とを、金型(46, 5b)の両側に設け、巻き出し部7と巻き取り部10とを結ぶ積層体(D)の搬送経路がキャビティ6bを通過するような配置とし、少なくとも型締め時点、積層体(D)を金型内壁に密着固定させる。ただし、この場合積層体(D)(番号8)は切断されないままである。なお、この場合の積層体(D)(番号8)は、その二面のうち支持基板(A)の側の自由表面が、固定側金型5bと接した状態になっている。

【0088】後者の方法では、例えば、高分子樹脂層(E)の射出成形から、積層体(D)の移動、高分子樹脂層(E)の射出成形、積層体(D)の移動といったプロセスを繰り返す方法で、射出成形の生産性を高めることができる。

【0089】なお、この方法においては、積層体(D)

上の、高分子樹脂層(E)が積層された領域に存在したハードコート層(B)と接着層(C)のみが剥離し、高分子樹脂層(E)のその他の部分では、ハードコート層(B)と接着層(C)の剥離が起こらない場合がほとんどである。

【0090】積層体(D)の金型内壁への固定方法としては、例えば公知の、積層体(D)と金型内面との静電気による引力を利用して固定する方法や、金型内面にあらかじめ微細な空気流通孔を複数個設けておき、この孔を通して真空ポンプにより積層体(D)を吸引固定する方法等が好ましく用いられる。

【0091】高分子樹脂層(E)の射出成形は、公知の方法に従い、型締め、溶融樹脂の射出、型冷却、型開きの順に行う。

【0092】ただし後述のように、高分子樹脂層(E)上に別種の高分子樹脂層(F)の射出成形を引き続いて行う場合には、例えば、第一の溶融樹脂の射出を行い、高分子樹脂層(E)を形成した後、型開きをせず、成形体を取り出さずに、移動側金型を後退させて、新たなキャビティを形成し、第二の溶融樹脂の射出を行って高分子樹脂層(F)を積層する、いわゆるコアバック方式等の特殊なプロセスを用いることがある。

【0093】また高分子樹脂層(E)の形成方法としては、前記の射出成形法以外にも、例えば、ノズルやダイから連続的に押し出した熱溶融樹脂を、ある速度で運動する適当な支持基体(ベルト、ドラム等)上に展開して、熱溶融樹脂の層を形成し、その後に該層を冷却することによって、シート状もしくはフィルム状の形状をした高分子樹脂層(E)を形成する、いわゆる溶融押し出し法も好ましく用いられる。

【0094】この場合、支持基体上に展開した熱溶融樹脂層上に積層体(D)を接着層(C)が熱溶融樹脂層に直接接するようにラミネートする方法や、ノズルやダイから押し出した熱溶融樹脂を直接、積層体(D)の接着層(C)上に展開せしめる方法(なお、この時、積層体(D)の接着層(C)が積層されていない側の面を、通常の溶融押し出し法で用いられるベルトやドラム等の支持体により更に支持した方が好ましい場合もある)等が好ましく用いられる。

【0095】もちろん、積層体(D)は、巻き出し部と巻き取り部とを結ぶ経路上で、ラミネートされるか、支持基体として働くように配置することが好ましい。

【0096】高分子樹脂層(E)の厚みは、高分子樹脂複合成形体の機械的強度の観点から、少なくとも $50\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0097】また本願発明においては、高分子樹脂層(E)は、鉛筆硬度が3H以上の樹脂層であることが好ましい。

【0098】このような高分子樹脂層(E)としては、

特に、主としてポリメチルメタクリレートからなる層が好ましく用いられる。

【0099】こうして得られた高分子複合成形体のハードコート層(B)の積層面は、高分子樹脂層(E)およびハードコート層(B)の高い鉛筆硬度に起因して、4H以上の高い鉛筆硬度を有しており、またハードコート層(B)の優れた耐磨耗性に起因して、テーパー磨耗試験におけるヘイズ値の上昇が10%以下の優れた耐磨耗性を有している。

【0100】さて、この高分子樹脂複合成形体の高分子樹脂層(E)上には、必要に応じて、更に高分子樹脂層(E)とは別種の高分子樹脂層(F)を射出成形等により積層することも好ましく行われる。

【0101】例えば、高分子樹脂層(E)が、ポリメチルメタクリレートから主としてなる前駆材料の重合体からなる層である場合には、高分子樹脂複合成形体の耐衝撃性(アイゾット衝撃強さ)や耐熱性(荷重撓み温度)が不十分になる場合が多いが、これらの特性のいずれかもしくは双方に優れる、高分子樹脂層(E)とは別種の高分子樹脂層(F)を、高分子樹脂層(E)上に高分子樹脂層(E)の厚み以上の厚みで積層した場合には、この高分子樹脂複合成形体の耐衝撃性や耐熱性を大きく改善できる場合が多い。

【0102】このような高分子樹脂層(F)の耐衝撃性は、各種用途での高分子樹脂複合成形体の実用上の観点から、アイゾット衝撃強さが50J/m以上、より好ましくは100J/m以上であることが好ましい。

【0103】また高分子樹脂層(F)の荷重撓み温度は、同様に実用上の観点から、115℃以上、より好ましくは130℃以上であることが好ましい。

【0104】また前述のように、高分子樹脂層(F)の厚みは、高分子樹脂層(E)の厚み以上であることが好ましい。

【0105】ここで、高分子樹脂層(F)の厚みが、高分子樹脂層(E)の厚み未満であると、高分子樹脂複合成形体の耐衝撃性および/または耐熱性の向上が不十分になる場合が多い。

【0106】なお、高分子樹脂層(F)を単独の熱溶融物として積層するには、高分子樹脂の熱溶融物をノズルやダイ等から押し出して、高分子樹脂の熱溶融物からなる層を形成し、そのまま積層体(G)と積層する方法もあるが、層を形成した後に該層を冷却することによって形成することが好ましい。

【0107】また、高分子樹脂層(E)と高分子樹脂層(F)とを、積層状態の熱溶融物として積層するには、二つの高分子樹脂の熱溶融物をノズルやダイ等から共押し出して、高分子樹脂の熱溶融物からなる層を形成し、そのまま積層体(D)と積層する方法もあるが、層を形成した後に該層を冷却することによって形成することが好ましい。

【0108】なお、高分子樹脂層(F)の射出成形は、高分子樹脂層(E)とは異なる金型を用いても、同一の金型を用いても良い。

【0109】前者の場合には、例えば、高分子樹脂層(E)の射出成形した後に、この金型を開き、成形体を取り出して、別の金型内部に固定配置した後に、高分子樹脂層(E)上に高分子樹脂層(F)を射出成形する方法が好ましく用いられる。

【0110】後者の場合には、前述したコアバック方式等の方法が好ましく用いられる。

【0111】なお、このように高分子樹脂層(F)の積層を行う場合には、高分子樹脂層(F)の射出成形の終了後に、支持基板(A)をハードコート層(B)との界面で剥離し、目的とする高分子樹脂複合成形体を得ることが好ましい場合が多い。

【0112】高分子樹脂層(F)としては、具体的に、例えば、ポリカーボネートおよび/またはポリアリレートの層が好ましく用いられる。

【0113】ここでポリカーボネートとは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸結合形成性化合物との重縮合物を意味する。

【0114】かかる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-1,1'-m-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-9,9-フルオレンなどのビス(4-ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]-フェノール、4,4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1,3-シクロヘキサンジイル]ビスフェノール、2,2,2',2'-テトラヒドロ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビス-[1H-インデン]-6,6'-ジオールなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'

ージヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ージヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ージヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ージヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ージヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ージヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、などのジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4'-ージヒドロキシジフェニル-3, 3'-イサチンなどのジヒドロキシジアリールイサチン類、3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテンなどのジヒドロキシジアリールキサンテン類、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、4, 4'-ージヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ージヒドロキシジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類が挙げられる。

【0115】中でも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0116】炭酸結合形成性化合物としては、具体的にはホスゲンやトリクロロメチルクロロフォーマート、ビス(トリクロロメチル)カーボネートなどのホスゲン類、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げるができる。

【0117】ホスゲン類を用いる場合はポリカーボネートは溶液法で製造され、カーボネート結合を有する炭酸エステル類を用いる場合は溶融法で製造される。

【0118】炭酸エステル類の中ではジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

【0119】これらの化合物は単独または組み合わせて用いることができる。

【0120】なお、他の成分を共重合またはブレンド成分として含むものも上記のポリカーボネートの範疇に含まれる。

【0121】本願発明にもっとも適するものは芳香族ジヒドロキシ化合物として、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを使用し、炭酸結合形成性化合物として、ホスゲン類やカーボネート結合を有する炭酸エステル類を使用するポリカーボネートである。

【0122】それ以外の成分の共重合率またはブレンド率が高いとポリカーボネートの特徴が薄れるため、共重

合率またはブレンド率は20重量%以下が望ましく、10重量%以下が更に望ましい。

【0123】また、ポリアリレートとしては、芳香族ジオールと芳香族ジカルボン酸に由来する全芳香族ポリエステルや芳香族ポリエステルカーボネートが挙げられる。より具体的には、例えば、芳香族ジオールとして2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、芳香族ジカルボン酸としてテレフタル酸とイソフタル酸よりなる全芳香族ポリエステルが好適に挙げられる。

【0124】本願発明の高分子樹脂複合成形体は、透視性が高いことが好ましく、具体的には積層体のヘーズ値が5%以下であることが好ましく、より好ましくは3%以下である。

【0125】また積層体の光透過率は少なくとも可視波長域の全光線透過率が30%以上あることが好ましく、より好ましくは50%以上である。

【0126】

【実施例】以下に発明の好適な実施例について説明する。ただし、本願発明はこれに限定されるものではない。また、「部」は特に断らない限り「重量部」である。なお、実施例における各種の特性評価は以下の要領にて行った。

【0127】(鉛筆硬度の測定) 日本工業規格K5400に準拠して鉛筆硬度の測定を行った。

【0128】(テーパー摩耗性の測定) テーパー摩耗試験機(東洋精機(株)製)を用い、摩耗輪CS-10F、荷重4.9N、1000サイクルの条件で試験片表面を摩耗し、次式から求められるヘーズ値の摩耗前後の差(ΔH)で評価した。

ヘーズ(%) = (拡散透過率/全光線透過率) × 100
なお、ハードコート層(B)のテーパー摩耗性は熱硬化処理を施した時点からの室温下の保存(エージング)により若干向上する場合があるので、各サンプルともテーパー摩耗試験はサンプルの作成後、温度25℃、湿度50%の環境下で7日間保存した後にを行った。

【0129】(ヘーズ値および全光線透過率の測定) 日本電色工業社製の測定器(商品名「COH-300A」)を用いて測定を行った。

【0130】(密着性の測定) 日本工業規格K5400の基盤目テープ試験法に準拠して測定を行った。

【0131】(層間密着力の測定) 帝人(株)製の厚さ100μmのポリカーボネートフィルム「ピュアエースC110」およびサンプルをそれぞれ幅15mm、長さ150mmの短冊状に切り取り、図4に例示したようなポリカーボネートフィルムとサンプルの塗膜表面とを接着した試験片を作成した。なお、接着部の幅は15mm、長さは70mmとした。

【0132】接着剤としてはシリコン系塗膜との接着性に優れるセメダイン社製のシリコン変性接着剤「CEMEDINE SUPER X」を用いた。

【0133】この試験片に対し、万能試験機「テンシロン」を用いて前記ポリカーボネートフィルムを移動片として室温下で180度剥離試験を行った。ここで試験片の移動速度は1000mm/分とし、5個の試験片の平均値で塗膜の剥離力(N/m)を求めた。

【0134】なお、前記接着剤層の凝集破壊に基づく剥離はおおよそ1650(N/m)で発生した。

【0135】(荷重壊み温度の測定)日本工業規格K6735に準拠した。

【0136】[接着層(C)形成用前駆材料Cの調製] 還流冷却器および攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中に、メチルメタクリレート85重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン37.3重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.16重量部および1,2-ジメトキシエタン200重量部を添加し、溶解させた。

【0137】70℃で6時間攪拌して得られた反応系をn-ヘキサンに投入して析出させ、共重合ポリマー96重量部を得た。

【0138】なお、このポリマーにおいて、メチルメタクリレートは前記一般式(1)の成分に相当し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは前記一般式(2)の成分に相当する。従って、このポリマーの前記一般式1の成分(c1)と一般式2の成分(c2)の共重合比は、モル比(c1/c2)で約5.7であり、重量平均分子量はGPC測定から約12万、示差熱分析法(DSC)によるガラス転移温度は108℃であった。

【0139】このポリマー10重量部をメチルイソブチルケトン63重量部、2-ブタノール27重量部からなる混合溶媒に溶解した後に、3 μ mのフィルターでろ過し接着層(C)形成用前駆材料Cを得た。

【0140】なお、この接着層(C)形成用前駆材料Cを用いて、接着層を2mm厚みの石英板上に5 μ mの膜厚で積層し、130℃で32分間硬化した後、この層の表面について測定した鉛筆硬度は5Hであった。

【0141】[ハードコート層(B)形成用前駆材料Bの調製] メチルトリメトキシシラン30重量部中に、平均粒径10~20nmの酸化珪素の超微粒子の水性分散液(触媒化成工業(株)製の商品名「カタロイドSI-30」固形分濃度30重量%)の20重量部と酢酸3.5重量部とを混合した酸性分散液を、外部冷却下で激しく攪拌しながら添加した。

【0142】次いで室温下3時間攪拌した後、イソプロピルアルコール35重量部、酢酸ナトリウム0.2重量部を加えた。該系のpHは約5.3であった。室温で3日間放置した後、3 μ mのフィルターで濾過してハードコート層(B)形成用前駆材料Bを調製した。

【0143】この前駆材料Bでは、珪素アルコキシドの加水分解縮合物は、アルコキシドの脱アルコール反応から生じたメタノール成分と添加したイソプロピルアルコ

ールとに溶解した状態のものである。

【0144】なお、この前駆材料Bでは酸化珪素の超微粒子とメチルトリメトキシシランの加水分解縮合物とが不揮発成分に相当する。すなわち、酸化珪素の超微粒子は6重量部であり、メチルトリメトキシシランの加水分解縮合物は、完全縮合状態を仮定すると14.6重量部である。

【0145】よってメチルトリメトキシシランの加水分解縮合が完全になされた場合の、前駆材料Bの不揮発成分中の、珪素一原子に3個のメトキシ基および/またはエトキシ基が結合した3官能珪素アルコキシドの加水分解縮合物の重量比率は約71重量%である。なお、メチルトリメトキシシランの加水分解縮合が完全になされていない場合にはこの重量比率は更に高くなる。

【0146】なお、この前駆材料Bを使用してハードコート層を2mm厚みの石英板上に5 μ mの膜厚で積層し、130℃で33分間硬化(前駆材料Cの2 μ m厚のプライマー層を介して積層)した後、この層の表面について測定した鉛筆硬度は9Hであり、前記と同じ前駆材料Bを使用してハードコート層(B)を1mm厚みのポリカーボネート板上に5 μ mの膜厚で積層硬化(前駆材料Cの2 μ m厚のプライマー層を介して積層)した後、この層の表面について測定したテーパー磨耗によるヘーズ上昇は3.6%であった。

【0147】[実施例1] 支持基板(A)として、幅300mm、厚みが110 μ mのポリカーボネートフィルム(帝人製商品名「ピュアエースC110」)を用い、フィルムを連続的にロールから巻き出して、ハードコート層(B)形成用前駆材料Bをマイクログラビヤコート法によりコーティングし、130℃の乾燥炉で1分間熱処理を施して、膜厚が4 μ mのハードコート層(B)を形成して、ロールに巻き取った。

【0148】次に、ハードコート層(B)の積層面に、接着層(C)形成用前駆材料Cを同様にマイクログラビヤコート法によりコーティングし、130℃で乾燥炉で2分間熱処理を施して膜厚が3 μ mの接着層(C)を形成して、ロールに巻き取った。

【0149】更に、この積層体(D)を、130℃の乾燥炉を30分間かけて通過させ、ロールに巻き取った。

【0150】なお、この積層体(D)の層間密着力の試験では、支持基板(A)とハードコート層(B)の界面で剥離が生じ、その層間密着力は70N/mであった。

【0151】次に、この積層体(D)をインサートフィルムとして用いて、日精樹脂工業製の射出成形機(「PS20」)を用い、高分子樹脂層(E)の射出成形を行った。

【0152】積層体(D)は、図3に模式的に示すように、積層体(D)の支持基板(A)(番号1c)側が固定側金型の内壁に密着するように配置した後に、型締めをして射出成形を行った。

【0153】高分子樹脂層(E)を形成する高分子樹脂は、ポリメチルメタクリレート(三菱レイヨン製「アクリペットVH」)とし、金型温度50℃、ノズル温度320℃、射出圧力3MPa、型冷却時間20秒の条件で射出成形を行い、厚み2mm、縦横50mmの高分子樹脂層(E)を形成し、支持基板(A)(番号1c)/ハードコート層(B)(番号2c)/接着層(C)(番号3c)/高分子樹脂層(E)がこの順に積層された積層体(G)を作成し、金型から取り出した。なお、使用した高分子樹脂層(E)の鉛筆硬度は5Hであった。

【0154】なお、この高分子樹脂層(E)の鉛筆硬度の測定結果は、前記記載の石英板上に層を積層した後に測定を行う方法によるものではなく、前記積層体(G)から鉛筆硬度を直接測定する方法による結果である。

【0155】次に、この積層体(G)から支持基板(A)を、ハードコート層(B)と支持基板(A)との界面で剥離せしめ、高分子樹脂層(E)/接着層(C)/ハードコート層(B)がこの順に積層されてなる目的の高分子樹脂複合成形体を得た。

【0156】この高分子樹脂複合成形体の外観は非常に良好であり、全光線透過率は92.1%、ヘーズは0.4%、鉛筆硬度は6H、テーパー摩耗試験によるヘイズ上昇は4.3%、密着性は100/100と良好であった。なお、この高分子樹脂複合成形体の鉛筆硬度、テーパー摩耗試験によるヘイズ測定はこの高分子樹脂複合成形体について行ったものである。

【0157】また、この高分子樹脂複合成形体の層間密着力試験を行った結果、層の剥離は、接着層(C)とハードコート層(B)との界面で生じ、その層間密着力は350N/mであった。またこの結果から接着層(C)と高分子樹脂層(E)との層間密着性は、少なくとも350N/m以上の値であることがわかる。

【0158】[実施例2] 実施例1で作成した積層体(G)を、実施例1とは別の金型の内部に、積層体(G)の支持基板(A)側が金型内壁に接するような方向で装着した後に、高分子樹脂層(F)を射出成形して積層した。

【0159】高分子樹脂層(F)は、ポリカーボネート(帝人化成製「パンライトL-1250」)の層とし、金型温度50℃、ノズル温度340℃、射出圧力4MPaの条件にて射出成形を行い、厚み3mm、縦横50mmの高分子樹脂層(F)を積層して、積層体(H)を作成し、金型から取り出した。

【0160】次に、この積層体(H)から、支持基板(A)をハードコート層(B)と支持基板(A)との界面で剥離して分離し、高分子樹脂層(F)と高分子樹脂層(E)と接着層(C)とハードコート層(B)がこの順に積層されてなる目的の高分子樹脂複合成形体を得た。

【0161】この高分子樹脂複合成形体の外観は非常に

良好であり、全光線透過率は90.7%、ヘーズは0.7%、鉛筆硬度は6H、テーパー摩耗試験によるヘイズ上昇は4.1%、密着性は100/100であった。なお、この高分子樹脂複合成形体の鉛筆硬度、テーパー摩耗試験によるヘイズ測定はこの高分子樹脂複合成形体について行ったものである。

【0162】このポリカーボネートの高分子樹脂成形体(下記試験法に準拠した大きさの成形体)の、アイソット衝撃強さ(ASTM D-256に準拠)は800J/m、荷重壊み温度(JIS K6735に準拠)は132℃であった。

【0163】なお、前記のポリメチルメタクリレートの高分子樹脂成形体(試験法に準拠した大きさの成形体)の、アイソット衝撃強さ(ASTM D-256に準拠)は18J/m、荷重壊み温度(JIS K6735に準拠)は102℃であった。

【0164】[比較例1] 実施例1において、接着層(C)形成用前駆材料として、下記の前駆材料を用いた以外は全く実施例1と同様にして、高分子樹脂複合成形体を形成した。

【0165】すなわち還流冷却器および攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中に、メチルメタクリレート95重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン12.4重量部、アソビスイソブチロニトリル0.16重量部および1,2-ジメトキシエタン200重量部を添加し、溶解させた。

【0166】70℃で6時間攪拌して得られた反応系をn-ヘキサンに投入して析出させ、共重合ポリマー90重量部を得た。

【0167】なお、このポリマーにおいて、メチルメタクリレートは前記一般式(1)の成分に相当し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは前記一般式(2)の成分に相当する。従って、このポリマーの前記一般式1の成分(c1)と一般式2の成分(c2)の共重合比は、モル比(c1/c2)で約19であり、重量平均分子量はGPC測定から約15万であった。

【0168】このポリマー10重量部をメチルイソブチルケトン63重量部、2-ブタノール27重量部からなる混合溶媒に溶解した後に、3 μ mのフィルターでろ過し前駆材料とした。

【0169】この高分子樹脂複合成形体の外観は非常に良好であり、全光線透過率は91.7%、ヘーズは0.8%であったが、ハードコート層(B)と接着層(C)との密着性は30/100、密着力は90N/mであった。なお、鉛筆硬度試験、テーパー摩耗試験は実施しなかった。

【0170】[比較例2] 実施例1において、接着層(C)形成用前駆材料として、下記の前駆材料を用いた以外は全く実施例1と同様にして、高分子樹脂複合成形体を形成した。

10

20

30

40

50

【0171】すなわち還流冷却器および攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中に、メチルメタクリレート50重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン124、2重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.16重量部および1、2-ジメトキシエタン200重量部を添加し、溶解させた。

【0172】70℃で6時間攪拌して得られた反応系をn-ヘキサンに投入して析出させ、共重合ポリマー108重量部を得た。

【0173】なお、このポリマーにおいて、メチルメタクリレートは前記一般式(1)の成分に相当し、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは前記一般式(2)の成分に相当する。従って、このポリマーの前記一般式1の成分(c1)と一般式2の成分(c2)の共重合比は、モル比(c1/c2)で約1.0であり、重量平均分子量はGPC測定から約9万であった。

【0174】このポリマー10重量部をメチルイソブチルケトン63重量部、2-ブタノール27重量部からなる混合溶媒に溶解した後に、3 μ mのフィルターでろ過し前駆材料とした。

【0175】前記の接着層(C)を用い、実施例1と同様に、高分子樹脂層(E)の射出成形を行い、成形体を取り出そうとした所、成形体の高分子樹脂層(E)と接着層(C)の界面で簡単に剥離が生じた。

【0176】このため、本比較例では、目的の高分子樹脂複合成形体を作成することができなかった。

【0177】また上記の結果から、高分子樹脂層(E)と接着層(C)の層間密着力は、支持基板(A)とハードコート層(B)の層間密着力よりも小さく、少なくとも70N/m以下の値であることがわかる。

【0178】

【発明の効果】本願発明によれば、硬度と耐摩耗性に優れる高分子樹脂複合成形体を、高い生産性で製造することができ、更には、表面平滑性に優れ、成形体の曲面化等のデザインも容易な、高分子樹脂複合成形体を得るこ

とが可能になり、本方法により製造された高分子樹脂複合成形体は自動車や建材等の窓材や透視性を必要とする構造材、その他の幅広い用途に利用することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明において、あらかじめ所定の寸法に切断した積層体(D)を用いて高分子樹脂層(E)の射出成形を行う場合の金型内部での好適な配置の一例を示す側断面図である。

【図2】本願発明において、積層体(D)を切断することなく、積層体(D)を移動させながら、高分子樹脂層(E)の射出成形を行う場合の、各装置の好適な配置の一例を示す側断面図である。

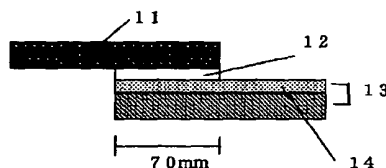
【図3】本願発明において、積層体(D)を切断することなく、積層体(D)を移動させながら、高分子樹脂層(E)の射出成形を行う場合の、積層体(D)の金型内部での好適な配置の一例を示す側面図である。

【図4】実施例における層間密着力測定用のサンプルの模式図である。

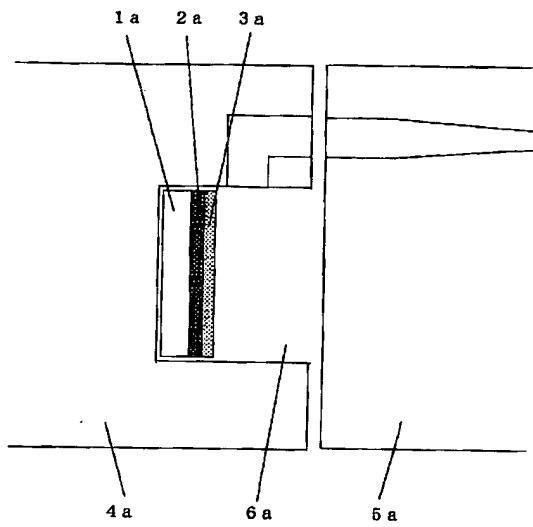
20 【符号の説明】

- 1 a、1 c 支持基板(A)
- 2 a、2 c ハードコート層(B)
- 3 a、3 c 接着層(C)
- 4 a、4 b 可動側金型
- 5 a、5 b 固定側金型
- 6 a、6 b キャビティ(1組の金型によって挟持された空間)
- 7 積層体の巻き出し部
- 8 積層体
- 30 9 溶融樹脂の射出ノズル
- 10 積層体の巻き取り部。
- 11 ポリカーボネートフィルム
- 12 接着剤
- 13 サンプル
- 14 塗膜

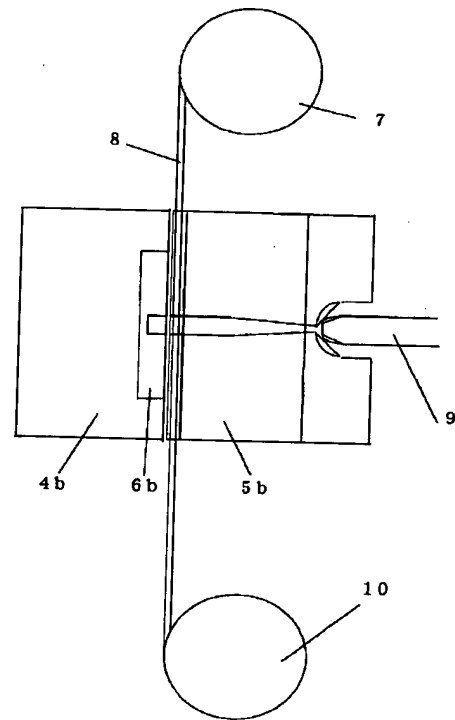
【図4】



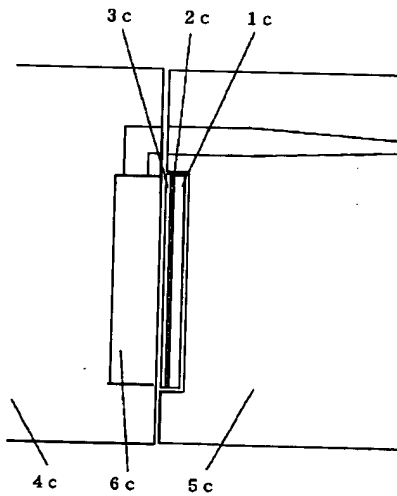
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

B32B 27/00

B60J 1/00

// B29K 33:00

67:00

識別記号

101

FI

B32B 27/00

B60J 1/00

B29K 33:00

67:00

テマコード (参考)

101

H

69:00
B 2 9 L 31:10
31:30

69:00
B 2 9 L 31:10
31:30

(72)発明者 大森 智
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内
(72)発明者 峯松 宏昌
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 4F100 AH06A AK01B AK01C AK25B
AK25E AK25G AK43C AK45
AK45C AK52A AK52E AK52G
AL01E AL01G AR00E AT00D
BA02 BA03 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA10E CB00
CC00A EH112 EH36B EH36C
EH362 EH46 EH462 GB07
GB32 JA20A JA20D JK04C
JK06 JK06A JK09 JK09A
JK10C JK12 JK12A JK12B
JK15 JL11E JN01 YY00
YY00A YY00B YY00C YY00D
4F206 AA21 AA24 AA28 AD20 AG03
AH17 AH47 JA07 JB12 JB21
JN12 JQ81